

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-342528
(P2001-342528A)

(43) 公開日 平成13年12月14日 (2001. 12. 14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 2 2 C 1/10		C 2 2 C 1/10	Z 4 K 0 1 8
// C 2 2 C 1/04		1/04	C 4 K 0 2 0

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-164949 (P2000-164949)

(22) 出願日 平成12年 6 月 1 日 (2000. 6. 1)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地

(72) 発明者 坂口 琢哉

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外 2 名)

Fターム (参考) 4K018 AA14 AA15 AB02 AB03 AB04

AB07 AC01 BA03 BA07 BA08

BC12 CA11 FA08 KA70

4K020 AA22 AA24 AC01 AC02 BB29

BC02

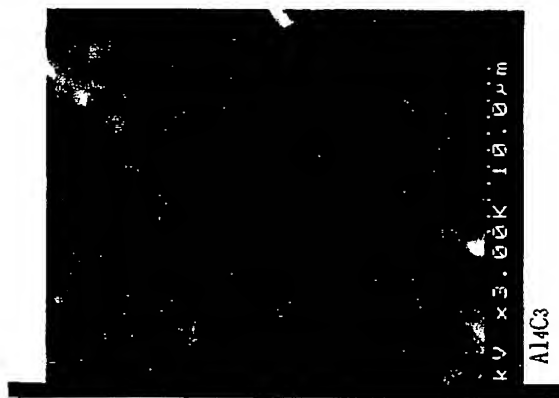
(54) 【発明の名称】 マグネシウム合金の細粒化剤およびその製造方法およびそれを用いた微細化方法

(57) 【要約】

【課題】 塩素発生による環境衛生および合金耐食性の問題がなく、発熱反応によるマグネシウム火災発生の危険性もなく、同時に、Al含有の有無によらず全てのマグネシウム合金に適用できるマグネシウム合金の細粒化剤を提供する。

【解決手段】 MgまたはAlのマトリックス中に、AlまたはTiの炭化物、窒化物および硼化物のいずれか1種から成る粒子が分散しているマグネシウム合金細粒化剤。典型的には、前記粒子はAl₄C₃、TiC、AlN、TiNおよびTiB₂のいずれか1種の粒子である。

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項1】 MgまたはAlのマトリックス中に、AlまたはTiの炭化物、窒化物および硼化物のいずれか1種から成る粒子が分散していることを特徴とするマグネシウム合金の細粒化剤。

【請求項2】 前記粒子がAl₄C₃、TiC、AlN、TiNおよびTiB₂のいずれか1種の粒子であることを特徴とする請求項1記載の細粒化剤。

【請求項3】 Mgの粉末と、AlまたはTiの粉末と、AlまたはTiと加熱下で反応してAlまたはTiの炭化物、窒化物および硼化物のいずれか1種を生成する元素または化合物の粉末とから成る混合粉末の加圧成形体を熱処理して上記炭化物、窒化物および硼化物のいずれか1種を該成形体中に生成させることを特徴とするマグネシウム合金の細粒化剤の製造方法。

【請求項4】 前記元素または化合物の粉末を、C粉末、Mg₃N₂粉末およびMgB₂粉末から成る群から選択することを特徴とする請求項3記載の方法。

【請求項5】 前記混合粉末に代えて、Alの粉末と、Tiの粉末と、CまたはAlB₂の粉末とから成る混合粉末を用いることを特徴とする請求項3記載の方法。

【請求項6】 前記混合粉末に代えて、Alの粉末とCの粉末とから成りAl₄C₃の化学量論比よりもAl量が多い混合比の混合粉末を用いることを特徴とする請求項3記載の方法。

【請求項7】 請求項1または2記載のマグネシウム合金の細粒化剤をマグネシウム合金の溶湯に添加した後、鋳造することを特徴とするマグネシウム合金の細粒化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、マグネシウム合金の細粒化剤、その製造方法、およびそれを用いた細粒化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】マグネシウム合金製品特にマグネシウム合金鋳物は、鋳造組織の結晶粒径が耐食性、機械的性質等の特性に影響を及ぼし、特性向上のためには結晶粒径の微細化すなわち細粒化が重要である。従来、マグネシウム合金の細粒化方法として、特開平5-223759にも記載されているように、Alを含有するMg合金の溶湯にヘキサクロルエタン(C₂Cl₆)を添加する方法が知られている。この方法は、添加されたC₂Cl₆が溶湯中のAlと反応して微細なAl₄C₃粒子が多数生成し、これを凝固核として多発的にMg合金結晶が晶出することにより鋳造組織が細粒化するものであり、特殊な鋳造プロセスを必要とせず、操作が容易であるため一般に行われている。

【0003】しかし、上記従来の方法には、以下の問題があった。

(1) 溶湯中に添加されたC₂Cl₆の分解により塩素が発生するため、環境衛生上好ましくない上、発生した塩素が溶湯中に残留して合金の耐食性を劣化させる。

(2) C₂Cl₆とAlからのAl₄C₃の生成は発熱反応であるため、マグネシウム溶湯の温度が上昇し、マグネシウムの燃焼が誘起され、マグネシウム火災が発生する危険性が高い。

【0004】(3) 凝固核であるAl₄C₃を、溶湯中のAlとC₂Cl₆との反応で生成させる必要があるため、適用対象がAlを含有する合金のみに限られる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の問題を解消し、塩素発生による環境衛生および合金耐食性の問題がなく、発熱反応によるマグネシウム火災発生危険性もなく、同時に、Al含有の有無によらず全てのマグネシウム合金に適用できるマグネシウム合金の細粒化剤、その製造方法およびそれを用いた細粒化方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明のマグネシウム合金の細粒化剤は、MgまたはAlのマトリックス中に、AlまたはTiの炭化物、窒化物および硼化物のいずれか1種から成る粒子が分散していることを特徴とする。典型的には、前記粒子はAl₄C₃、TiC、AlN、TiNおよびTiB₂のいずれか1種の粒子である。

【0007】本発明のマグネシウム合金の細粒化剤の製造方法は、一態様においては、Mgの粉末と、AlまたはTiの粉末と、AlまたはTiと加熱下で反応してAlまたはTiの炭化物、窒化物および硼化物のいずれか1種を生成する元素または化合物の粉末とから成る混合粉末の加圧成形体を熱処理して上記炭化物、窒化物および硼化物のいずれか1種を該成形体中に生成させることを特徴とする。

【0008】典型的には、前記元素または化合物の粉末を、C粉末、Mg₃N₂粉末およびMgB₂粉末から成る群から選択する。本発明の方法の他の態様においては、前記混合粉末に代えて、Alの粉末と、Tiの粉末と、CまたはAlB₂の粉末とから成る混合粉末を用いる。本発明の方法の最も簡潔な態様においては、前記混合粉末に代えて、Alの粉末とCの粉末とから成りAl₄C₃の化学量論比よりもAl量が多い混合比の混合粉末を用いる。

【0009】本発明のマグネシウム合金の細粒化方法は、前記のマグネシウム合金の細粒化剤をマグネシウム合金の溶湯に添加した後、鋳造することを特徴とする。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明によれば、マグネシウム合金の凝固核として機能する粒子を含む成形体である細粒化剤をマグネシウム合金溶湯中に添加することによりマ

マグネシウム合金の鑄造組織を細粒化することができる。したがって、従来のように溶湯中での細粒化剤の反応により凝固核粒子を生成させる必要がないため、(1) 溶湯と細粒化剤との反応によって環境衛生および合金耐食性の上で問題がある塩素等の有害物質が生成することがなく、(2) 反応熱によるマグネシウム火災の危険性もなく、更に、(3) 溶湯の化学組成を限定する必要がなく全てのマグネシウム合金に適用できる。

【0011】本発明の細粒化剤は、混合粉末成形体を熱処理することにより凝固核粒子をその場生成 (in-situ 生成) により微細に多数生成させて製造することができるので、MgあるいはAlをマトリックスとし、その中に微細な粒子が多数分散した複合材料の形で得られる。Mg合金溶湯中に添加した粒子が凝固核として有効に働くためには、微細な粒子が溶湯中に迅速に分散することが必要である。本発明の細粒化剤は、Mg合金溶湯との濡れ性の良いMgあるいはAlのマトリックスにより粒子が覆われているので、溶湯に添加すると直ちに溶湯中に粒子が分散して多数の凝固核すなわち晶出サイトとし

て作用する。これにより、多数の晶出サイトでMg合金結晶が多発的に晶出する。このことが、Mg合金の鑄造組織を細粒化するためには必須の条件である。微細な粒子を単独で溶湯に添加しても、溶湯との濡れ性が悪いため溶湯中に入り込めず、有効な凝固核として機能させることができない。

【0012】鑄造組織の細粒化により、マグネシウム合金の耐食性、機械的性質等の特性を向上させることができる。特にその効果は、鑄造組織が特性に直接影響する鑄造用マグネシウム合金において顕著である。ただし、展伸用マグネシウム合金においても、展伸後の特性に対して間接的に効果を発揮することは勿論である。

【0013】

【実施例】本発明により、表1に示した原料粉末を混合して成形体とし、これを熱処理してMgまたはAlをマトリックス中に凝固核粒子が分散した複合材料としての細粒化材を製造した。

【0014】

【表1】

表 1

原料粉末 (配合量: g)			細粒化剤		鑄造材結晶粒径 (μm)
			マトリックス	凝固核粒子 (粒径: μm)	
Al (19.5)		C (0.5)	Al	Al_4C_3 (1~3)	50
Al (12.4)	Ti (6.1)	C (1.5)	Al	TiC (0.2~1)	150
Al (10.1)	Ti (4.9)	AlB_2 (5.0)	Al	TiB_2 (0.5~2)	150
Mg (13.8)	Al (4.7)	C (1.6)	Mg	Al_4C_3 (1~3)	50
Mg (10.3)	Ti (7.8)	C (1.9)	Mg	TiC (0.5~2)	150
Mg (5.5)	Al (5.1)	Mg_3N_2 (9.4)	Mg	AlN (0.5~2)	150
Mg (3.8)	Ti (7.9)	Mg_3N_2 (8.3)	Mg	TiN (0.3~1)	150
Mg (10.7)	Ti (6.4)	B (2.9)	Mg	TiB_2 (0.5~2)	150
無添加 (比較例)					300

【0015】表1において、凝固核粒子の粒径は粒径範囲であり、鑄造材結晶粒径は平均粒径である。先ず、原料粉末としてAl粉末とC粉末を用いた場合について以

下に詳述する。Al粉末 (19.5 g) と C粉末 (0.5 g) を混合攪拌し、得られた混合粉末を成形圧 $7 \times 10^2 \text{ MPa}$ で加圧成形して直径 30 mm、高さ 15 mm

の成形体とした。

【0016】この成形体をAr雰囲気中にて1200℃で1時間加熱した。これにより、Alマトリックス中に粒径1～3μm程度のAl₄C₃粒子が分散している細粒化剤が得られた。マイクロ組織写真を図1に示す。750℃に保持した鋳造用Mg合金（ASTM AZ91D）の溶湯2kg中に、上記の細粒化剤1個を添加した後、JIS4号舟型の鋳造材に鋳造した。切片法により測定した平均結晶粒径は50μmであった。鋳造材のマイクロ組織写真を図2に示す。

【0017】比較例として、細粒化剤を添加しない以外は上記と同じ条件でMg合金溶湯を鋳造した結果、平均結晶粒径は300μmであった。この鋳造材のマイクロ組織写真を図3に示す。本実施例において、凝固核粒子として用いたAl₄C₃の化学量論比は重量比に換算するとAl：C＝3：1となり、これに対応した混合比であればC粉末0.5gに対してAl粉末1.5gとなる。これに対して、上記のように実際に混合したAl粉末は19.5gであり、化学量論比よりも遙かにAl量が多い混合比となっている。その結果、熱処理により生成したAl₄C₃粒子はAlマトリックス中に分散した形にAlで覆われており、AlとMg合金溶湯との濡れ性が良いため、細粒化剤を溶湯中に挿入するだけで容易に溶湯と混合し、Al₄C₃粒子が溶湯中に迅速に分散し、凝固核として有効に機能する。

【0018】表1に示した他の原料粉末を用いて、上記とはほぼ同様の手順により細粒化剤を製造した。Alマトリックス中にTiC粒子、TiB₂粒子がそれぞれ分散した細粒化剤のマイクロ組織写真をそれぞれ図4および図5に示す。また、Mgマトリックス中にAlN粒子、TiN粒子がそれぞれ分散した細粒化剤のマイクロ組織写真をそれぞれ図6および図7に示す。

【0019】表1には、上記各細粒化剤を添加して鋳造したMg合金（ASTM AZ91D）鋳造材の結晶粒径も併せて示した。表1に結果から、本発明の細粒化剤を添加することにより無添加の場合に比べて顕著に細粒化していることが分かる。特に、凝固核粒子としてAl₄C₃を含む細粒化剤を用いた場合は、マトリックスがMgであるかAlであるかにかかわらず、いずれも平均結晶粒径50μmと非常に微細な鋳造組織が得られている。また、

凝固核粒子としてTiC、AlN、TiN、TiB₂を用いた場合にも、マトリックスがMgであるかAlであるかにかかわらず、いずれも平均結晶粒径150μmと、無添加時の300μmに対して顕著に微細化している。

【0020】なお、本発明の細粒化剤は、凝固核粒子以外に必ずマトリックス金属としてMgまたはAlを含有しており、添加して鋳造されるMg合金の化学組成に影響がある。したがって、最終的に必要なMg合金の化学組成に応じて、マトリックス金属の種類（MgまたはAl）と、鋳造材の量に対する細粒化剤の添加量の比率とを考慮する。

【0021】

【発明の効果】本発明の細粒化剤は、塩素発生による環境衛生および合金耐食性の問題がなく、発熱反応によるマグネシウム火災発生の危険性もなく、同時に、Al含有の有無によらず全てのマグネシウム合金に適用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、Alマトリックス中に凝固核粒子としてAl₄C₃粒子が分散している本発明の細粒化剤のマイクロ組織写真である。

【図2】図2は、図1の細粒化剤を添加して鋳造したマグネシウム合金（ASTM AZ91D）の鋳造組織を示すマイクロ組織写真である。

【図3】図3は、比較のために細粒化剤を添加せずに鋳造したマグネシウム合金（ASTMAZ91D）の鋳造組織を示すマイクロ組織写真である。

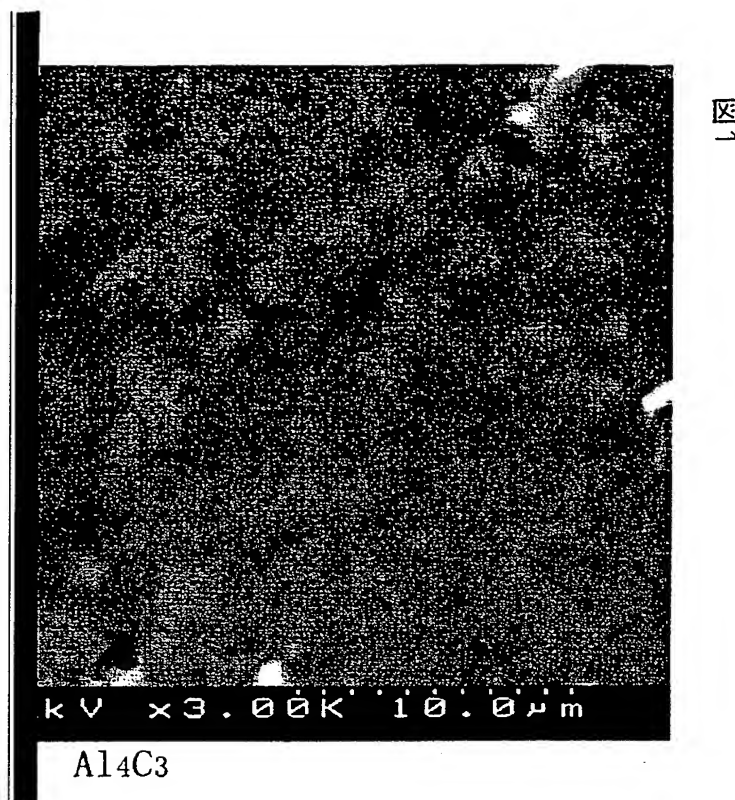
【図4】図4は、Alマトリックス中に凝固核粒子としてTiC粒子が分散している本発明の細粒化剤のマイクロ組織写真である。

【図5】図5は、Alマトリックス中に凝固核粒子としてTiB₂粒子が分散している本発明の細粒化剤のマイクロ組織写真である。

【図6】図6は、Mgマトリックス中に凝固核粒子としてAlN粒子が分散している本発明の細粒化剤のマイクロ組織写真である。

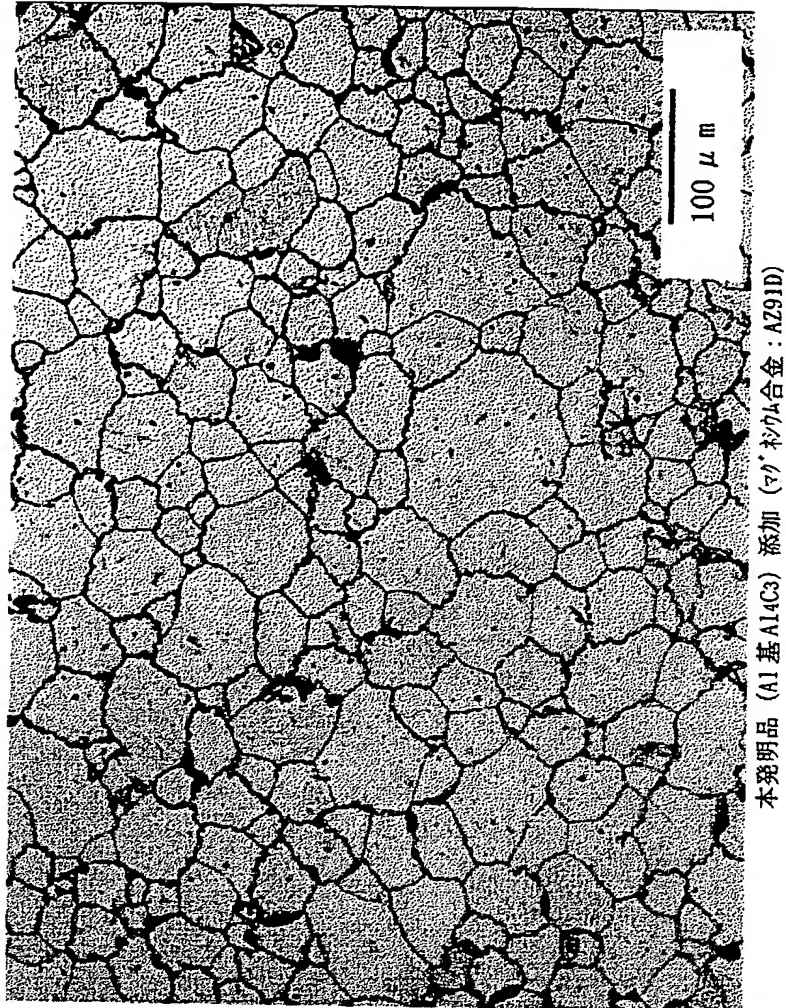
【図7】図7は、Mgマトリックス中に凝固核粒子としてTiN粒子が分散している本発明の細粒化剤のマイクロ組織写真である。

【図1】



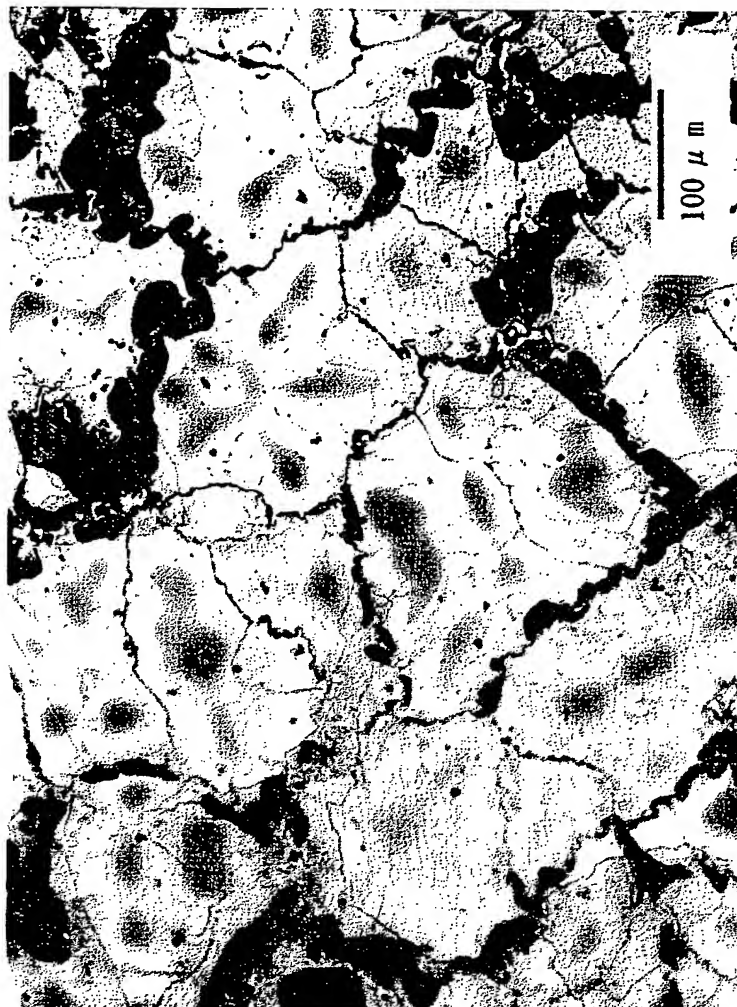
【図2】

図 2



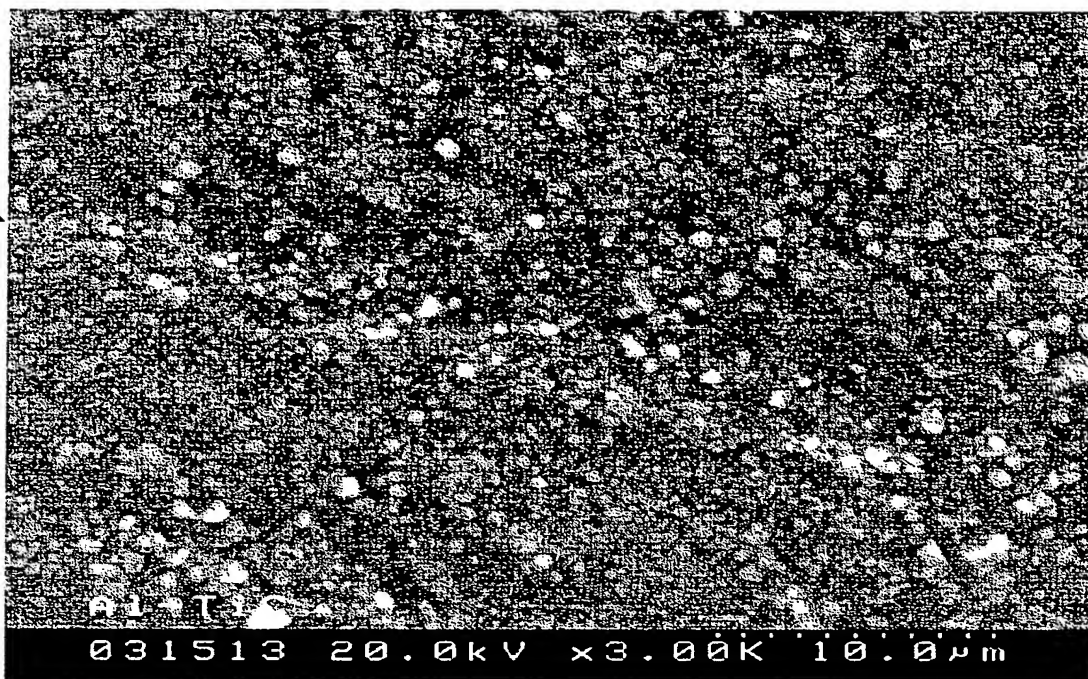
【図3】

図 3



無添加品 (マグネシウム合金 : AZ91D)

【图4】



TiC

7

【图5】

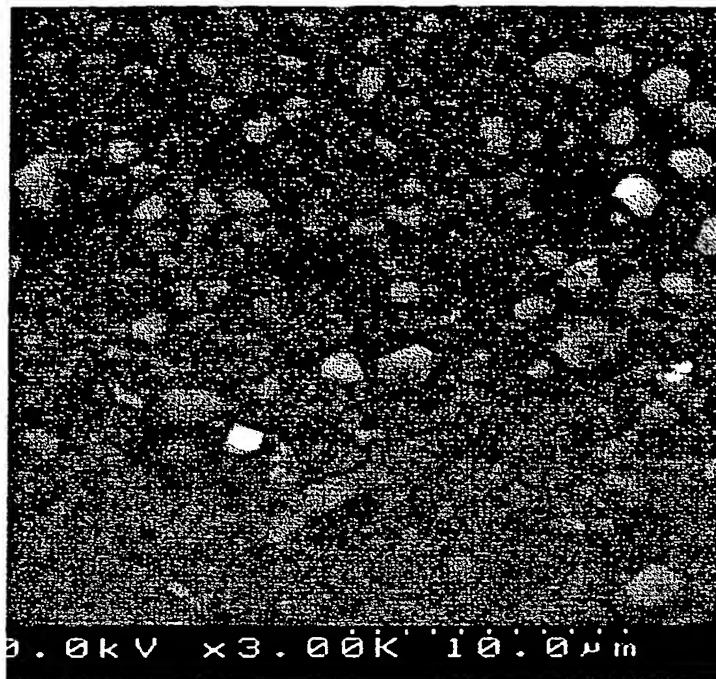
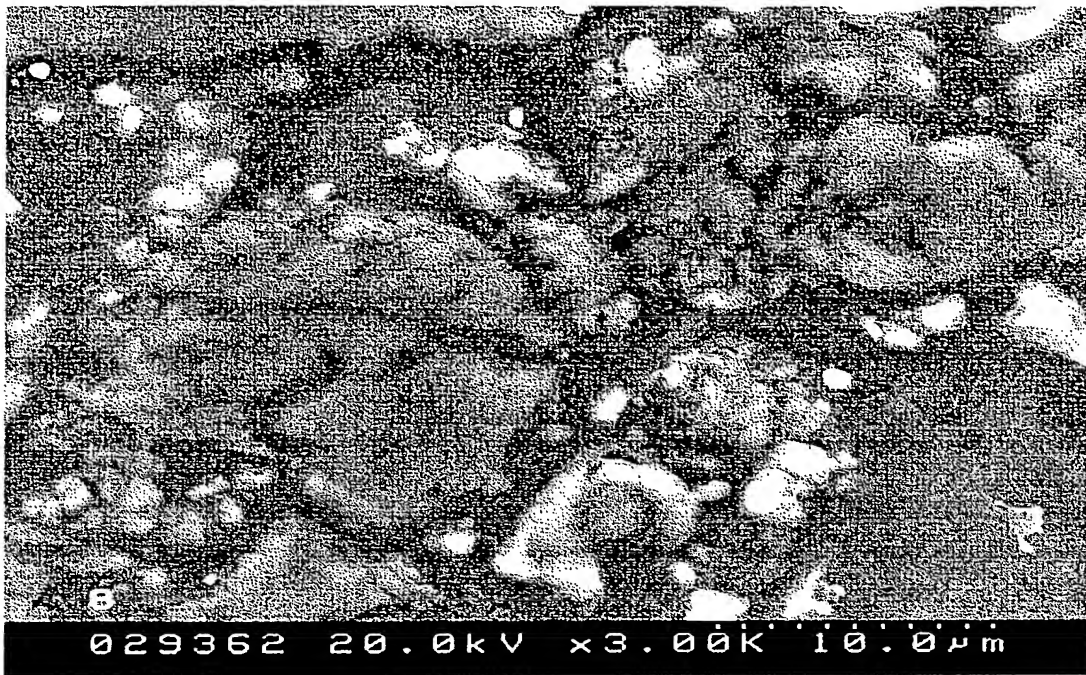


图5

TiB₂

【図6】



9 6

AlN

【図7】

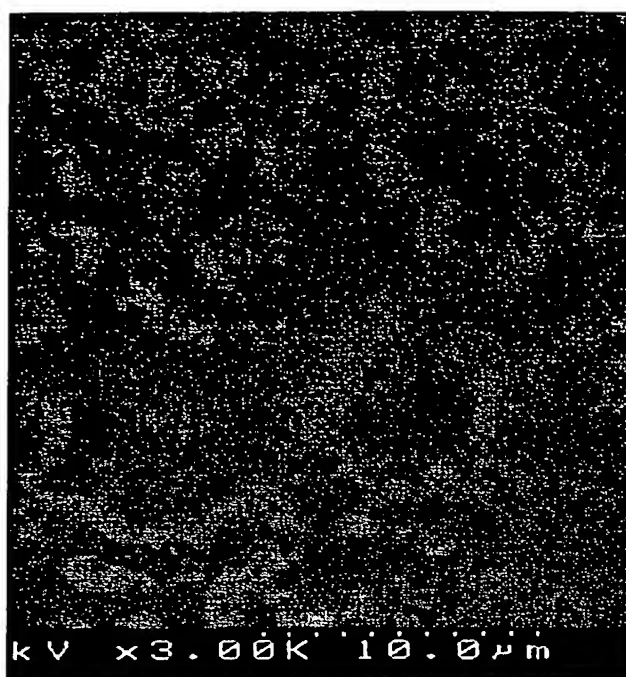


図7

TiN